

(11) 国際公開番号

(43) 国際公開日 平成11年8月5日(1999.8.5)

B 4 1 J 2/135

(71)出願人 セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

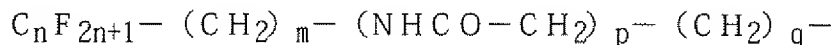
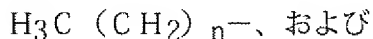
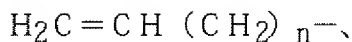
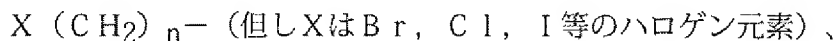
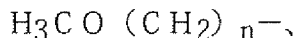
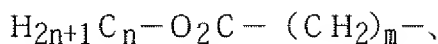
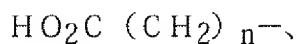
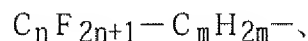
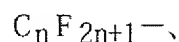
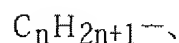
(72)発明者 福島 均
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

1

【特許請求の範囲】

1. 液体を噴出させるためのノズルを備える液体噴出構造において、
噴出させるべき液体に対する親和性の程度が当該液体の流れる方向に沿って異なるように設定されている流路を有するノズルを備えていることを特徴とする液体噴出構造。
2. 前記流路は、金属表面に所定の硫黄化合物を凝集させたチオラートとして存在している分子膜で形成されている請求の範囲第1項に記載の液体噴出構造。
3. 前記硫黄化合物は、Rを炭化水素基とした場合に、 $R-SH$ という化学構造式で表されるチオール化合物により構成されている請求の範囲第2項に記載の液体噴出構造。
4. n 、 m 、 p および q を任意の自然数、 X 、 Y を所定の元素とした場合に、前記Rが、

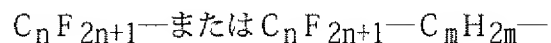


のうちいずれか一の組成式で表される請求の範囲第3項に記載の液体噴出構造。

5. 前記硫黄化合物は、 R^1 と R^2 をそれぞれ異なる炭化水素基とした場合に、 R^1-SH および R^2-SH という互い異なる化学構造式で表されるチオール分子

の混合物より構成されている請求の範囲第2項に記載の液体噴出構造。

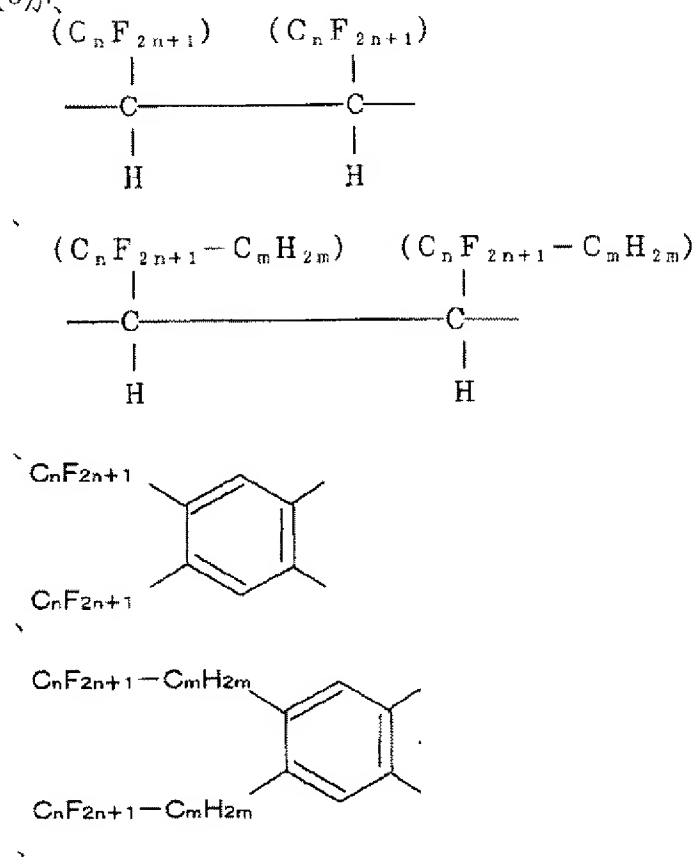
6. 前記 R^1 および R^2 が、



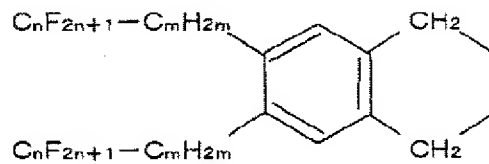
のうちいずれか一の化学構造式で表される請求の範囲第5項に記載の液体噴出構造。

7. 前記硫黄化合物は、 R^3 を所定の炭化水素基とした場合に、 $H S \text{—} R^3 \text{—} S H$ という化学構造式で表されるチオール化合物により構成されている請求の範囲第2項に記載の液体噴出構造。

8. 前記 R^3 が、



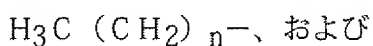
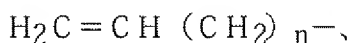
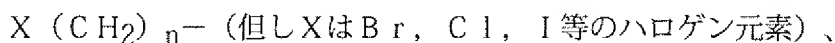
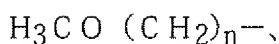
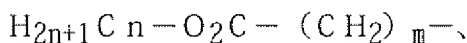
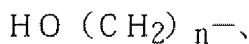
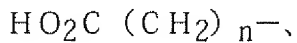
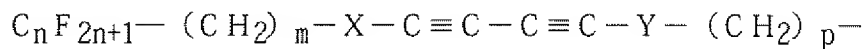
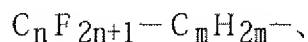
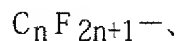
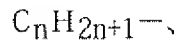
および



のうちいずれか一の化学構造式で表される請求の範囲第7項に記載の液体噴出構造。

9. 前記硫黄化合物は、 R^4 を所定の炭化水素基とした場合に、 $R^4-S-S-R^4$ という化学構造式で表されるチオール化合物が部分的にまたは全体的に形成されている請求の範囲第2項に記載の液体噴出構造。

10. n 、 m 、 p および q を任意の自然数、 X 、 Y を所定の元素とした場合に、前記 R^4 が、



のうちいずれか一の化学構造式で表される請求の範囲第9項に記載の液体噴射構造。

11. 前記流路は、当該流路の上流側から下流側にかけて、当該液体に対する親和性の程度が急激に低下する不連続点を備えている請求の範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の液体噴射構造。

12. 前記流路は、当該流路の下流側に、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の長さの、当

該液体に対する親和性の程度が相対的に低い領域を備えている請求の範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の液体噴出構造。

13. 前記流路は、当該流路の上流側から下流側にかけて、当該液体に対する親和性の程度が次第に上昇するように設定されている請求の範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の液体噴出構造。

14. 前記流路は、当該流路の下流側に、熱、電界の強さまたは磁界の強さのうちいずれか一の物理量の変化に応じて当該液体に対する親和性の程度を変更可能な領域を備えている請求の範囲第1項に記載の液体噴出構造。

15. 前記領域に対して、熱、電界の強さまたは磁界の強さのうちいずれか一の物理量を変更可能に供給する手段をさらに備えている請求の範囲第14項に記載の液体噴出構造。

16. 前記液体が噴出される前記流路の噴出面は、当該液体に対し相対的に低い親和性の程度を示すように設定されている請求の範囲第1項乃至第15項のいずれか一項に記載の液体噴出構造。

17. 前記液体を前記流路へ供給するための貯蔵部の内面は、当該液体に対する親和性の程度が相対的に高くなるように設定されている請求の範囲第1項乃至第16項のいずれか一項に記載の液体噴出構造。

18. 請求の範囲第1項乃至第17項のうちいずれか一項に記載の液体噴出構造を備えたインクジェット式記録ヘッド。

19. 請求の範囲第18項に記載のインクジェット式記録ヘッドを備えたプリンタ。

【発明の詳細な説明】**液体噴出構造、インクジェット式記録ヘッドおよびプリンタ****技術分野**

本発明は、インクジェット式記録ヘッドの工業的応用に係る。特に、インクなどの液体をノズルから噴出させる場合に、噴出される液滴の直進性や液滴量の均一さなどの飛翔特性を向上させることのできる液体噴出構造の改良に関する。

背景技術

インクジェット式記録ヘッドの性能は、ノズルがインク滴に対し親和性を示すか否かによって大きく影響される。例えば、インク滴の噴出面（ノズルが開口している噴出側の面）がインクに対し高い親和性を示すと、噴出面に残されていたインクや紙の粉等の付着物に噴出しようとしたインク滴が引かれて、本来予定された噴出方向ではない曲がった方向に噴出されてしまう。

従来、インク滴の噴出方向を安定化させる方法として、ノズルの噴出面を形成する材料を選択し当該噴出面のインクに対する親和性の程度を低くする加工方法があった。

例えば、ノズル表面を自己集合化単分子膜で形成する公知発明が、米国特許5,598,193号に記載されている。この加工方法によれば噴出面がインクに対し疎水性を示すので、インク滴が曲がって噴出させるということがなくなる。

ところが、上記したような従来の改良技術では、液滴の直進性を改善できても、ノズルから噴出される液体の量を安定させることができなかった。インク滴の量が安定していないので、液滴ごとに付着するインクの量が相違するため、高い品質で印字することができない場合があった。

特に、このインクジェット式記録ヘッドを工業的に使用する場合には、吐出される液滴量が不安定であることは致命的である。インクジェット式記録ヘッドの工業的応用は、インクの代わりに、工業的用途に使用可能な液体をインクジェット式記録ヘッドのノズルから噴出させてパターン形成等を行うような場合である。工業的な利用と

して、例えばインクジェット式記録ヘッド使用してパターン形成する場合、形成

すべきパターンのピッチ幅が微細であるため、噴出される液滴の径が安定していないと付着する液体量に変動を生じ、安定した幅でパターン形成が行えない。

そこで、上記問題点を解決するために、本発明の第1の課題は、噴出される液滴の直進性を高め液滴の径を安定させることとことのできる液体噴出構造を提供することである。

本発明の第2の課題は、噴出される液滴の直進性を高め液滴の径を安定させることにより、工業的用途に適用することのできるインクジェット式記録ヘッドを提供することである。

本発明の第3の課題は、噴出される液滴の直進性を高め液滴の径を安定させることにより、高い印字品質で印刷することのできるプリンタを提供することである。

発明の概要

上記問題点に鑑みて、本願発明者は、インクなどの液体がノズルを進行し液滴として噴出されるまでの挙動について分析した。その結果、液体がノズルの流路を移動する際に液体に対する親和性の程度が急に低くなると、その不連続点で液体が流路を構成する壁面から離れることが判った。壁面から離れた液体は、さらに下流に向けて進行するうちにくびれが生じる。そして液体は表面張力によりくびれのところが特異点となって分離され、先端部分が液滴となって開口部から噴出される。このとき液体の進行速度が同じであれば特異点の生ずる位置が一定であり、噴出される液滴の径も一定となることか判明した。そこで本願発明者は、この液体の挙動を利用してノズルを形成する流路の親和性の程度を変化させ、安定して液滴を発生させる構造に想到した。

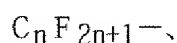
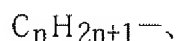
すなわち、上記第1の課題を解決する発明は、液体を噴出させるためのノズルを備える液体噴出構造において、噴出させるべき液体に対する親和性の程度が当該液体の流れる方向に沿って異なるように設定されている流路を有するノズルを備えていることを特徴とする液体噴出構造である。流路中において液体に対する親和性の程度が変化すると、その変化点で液体が流路面から離れ特異点を生じ、均一な大きさの液滴を

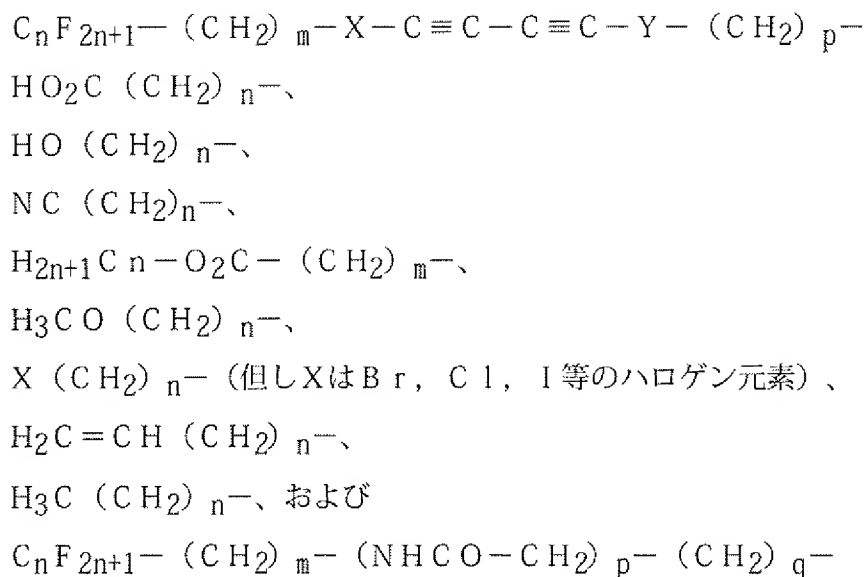
生じさせるからである。この液体噴出機構は、インクジェット式記録ヘッドのノズル部分の他に、工業用製造装置、注射器などの医療装置、燃料噴射装置など、直進性のよい均一な液滴を必要とするあらゆる用途に適用可能である。

ここで、「液体」とは、インクのみならず、工業的用途に用いることができ、ノズルから噴出可能な程度の粘度を備えた流動体である。液体は、水性であると油性であることを問わない。また液体は、所定の混合物がコロイド状に混入していてもよい。「親和性の程度」とは、液体に対する接触角の大小により決定可能である。液体に対する親和性は複数の領域に対する液体の接触角により相対的に定まるものである。例えば流路のうち液滴に対する接触角が小さい方の領域が、相対的に親和性が高い領域となり、同じ液滴に対する接触角が大きい方の領域が、相対的に親和性が低い領域となる。液体に対し親和性があるか否かは液体の分子構造と流路面の分子構造との関係で相対的に決まる。すなわち液体が異なると親和性の程度も変化する。例えば液体が水等のように極性分子を含む場合には、流路面を構成する分子が極性構造を備える場合に比較的高い親和性、すなわち親水性を示す。流路面を構成する分子が非極性構造を備える場合には比較的低い親和性、すなわち撥水性を示す。逆に液体が有機溶媒のように非極性分子を中心に構成されている場合には、流路面を構成する分子が極性構造を備える場合に比較的低い親和性を示し、流路面を構成する分子が非極性構造を備える場合に比較的高い親和性を示す。したがってある液体に比較的高い親和性を示す流路面であっても他の液体に対しては比較的低い親和性を示すようになる場合がある。

ここで具体的に流路は、金属表面に所定の硫黄化合物を凝集させたチオラートとして存在している分子膜で形成されている。

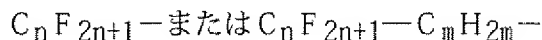
例えば、上記硫黄化合物は、Rを炭化水素基とした場合に、 $R-SH$ という化学構造式で表されるチオール化合物により構成されている場合がある。具体的には、 n 、 m 、 p および q を任意の自然数、 X 、 Y を所定の元素とした場合に、前記Rが、





のうちいずれか一の組成式で表される。

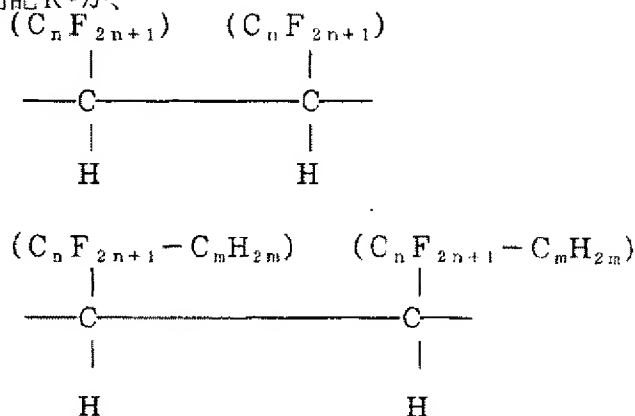
また例えば、上記硫黄化合物は、 R^1 と R^2 をそれぞれ異なる炭化水素基とした場合に、 R^1-SH および R^2-SH という互い異なる化学構造式で表されるチオール分子の混合物より構成されている場合がある。具体的には、前記 R^1 および R^2 が、

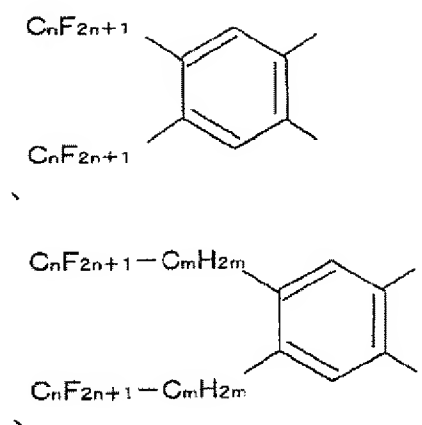


のうちいずれか一の化学構造式で表される。

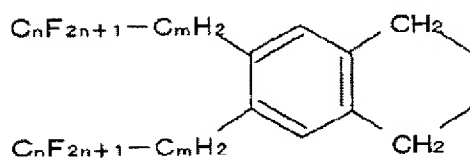
さらに例えば上記硫黄化合物は、 R^3 を所定の炭化水素基とした場合に、 $\text{HS}-\text{R}^3-\text{SH}$ という化学構造式で表されるチオール化合物により構成されている場合がある。

具体的には、前記 R^3 が、



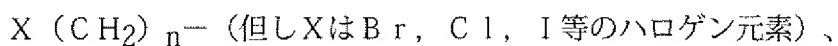
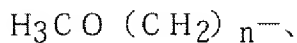
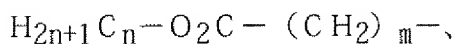
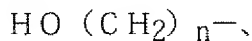
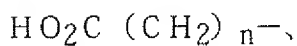
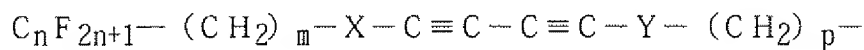
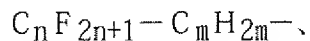
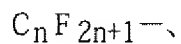
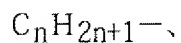


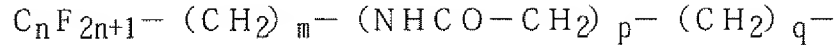
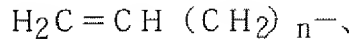
および



のうちのいずれか一の化学構造式で表される。

さらにまた例えば上記硫黄化合物は、 R^4 を所定の炭化水素基とした場合に、 $R^4-S-S-R^4$ という化学構造式で表されるチオール化合物が部分的にまたは全体的に形成されている場合がある。具体的には、 n 、 m 、 p および q を任意の自然数、 X 、 Y を所定の元素とした場合に、前記 R^4 が、





のうちいずれか一の化学構造式で表される。

ここで上記流路は、当該流路の上流側から下流側にかけて、当該液体に対する親和性の程度が急激に低下する不連続点を備えている。

例えば上記流路は、当該流路の下流側に、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の長さの、当該液体に対する親和性の程度が相対的に低い領域を備えている。

また上記流路は、当該流路の上流側から下流側にかけて、当該液体に対する親和性の程度が次第に上昇するように設定されている。

また上記流路は、当該流路の下流側に、熱、電界の強さまたは磁界の強さのうちいずれか一の物理量の変化に応じて当該液体に対する親和性の程度を変更可能な領域を備えていてもよい。このとき、上記領域に対して、熱、電界の強さまたは磁界の強さのうちいずれか一の物理量を変更可能に供給する手段をさらに備えている。

例えば、液体が出される前記流路の噴出面は、当該液体に対し相対的に低い親和性の程度を示すように設定されている。

また例えば液体を前記流路へ供給するための貯蔵部の内面は、当該液体に対する親和性の程度が相対的に高くなるように設定されている。

上記第2の課題を解決する発明は、本発明の液体噴出構造を備えたインクジェット式記録ヘッドである。噴出原理としては、ピエゾジェット式、バブルジェット式、静電式などいずれの方式も適用可能である。

上記第3の課題を解決する発明は、本発明のインクジェット式記録ヘッドを備えたプリンタである。

図面の簡単な説明

第1図：

実施形態1の液体噴出構造の主要部断面図である。

第2図：

従来の液体噴出構造からのインク噴出の様子を説明する図である。

第3図：

本発明の液体噴出構造からのインク噴出の原理を説明する図である。

第4図：

実施形態1の液体噴出構造の製造工程断面図である。

第5図：

チオール化合物の自己集積化を説明する図である。

第6図：

実施形態2の液体噴出構造の主要部断面図である。

第7図：

実施形態3の液体噴出構造の主要部断面図である。

第8図：

実施形態3における低親和性領域の駆動特性を説明する図である。

第9図：

実施形態のプリンタの全体斜視図である。

第10図：

実施形態のインクジェット式記録ヘッドの構造を説明する斜視図である。

第11図：

実施形態のインクジェット式記録ヘッドの主要部斜視図（部分断面図）である。

。

第12図：

インクジェット式記録ヘッドの動作原理図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態を、図面を参照して説明する。

（実施形態1）

本発明の実施形態1は、液体噴射装置の流路において、液体に対する親和性の程度

が急激に変化する不連続点を形成した液体噴出構造に関する。

本実施形態は、本発明の液体噴射構造をインクジェットプリンタに使用するインクジェット式記録ヘッドのノズル部分に適用したものである。液体として印字用のインクを使用する。第9図に、本実施形態のインクジェットプリンタの斜視図を示す。第9図に示すように、本実施形態のインクジェットプリンタ100は、本体102に、インクジェット式記録ヘッド101、トレイ103等を備えて構成される。用紙105は、トレイ103に載置される。図示しないコンピュータから印字用データが供給されると、図示しない内部ローラが用紙105を本体102に取り入れるようになっている。用紙105は、ローラの近傍を通過するとき、図の矢印方向に駆動されるインクジェット式記録ヘッド101によって印字され、排出口104から排出されるようになっている。このとき、インクジェット式記録ヘッド101からのインク滴の吐出が正確に行われないと、用紙105への印字品質が劣化するため、本発明の液体噴出構造が有効に作用する。

なお本発明の液体噴射構造を工業的用途に適用する場合には、インクの代わりに、工業的に用いるべき溶剤や溶媒などを適用し、インクジェット式記録ヘッドを製造装置の液体噴出手段として使用する。

第10図に、本実施形態のインクジェット式記録ヘッドの構造を説明する斜視図を示す。第11図に、インクジェット式記録ヘッドの主要部構造の斜視図一部断面図を示す。本インクジェット式記録ヘッド101は、ノズル11の設けられたノズルプレート1および振動板3の設けられた圧力室基板2を、筐体5に嵌め込んで構成されている。圧力室基板2は、ノズルプレート1と振動板3で挟まれている。

ノズルプレート1は、圧力室基板2と貼り合わせられたときにキャビティ21に対応する位置に、ノズル11が形成されている。このノズルは本発明に係る液体噴出構造が適用されたもので、詳しくは後述する(第1図参照)。圧力室基板2は、シリコン単結晶基板等をエッチングすることにより、各々が圧力室として機能可能なキャビティ21を複数備えている。キャビティ21間は側壁22で分離されている。各キャビティ21は、供給口24を介して共通の流路であるリサーバ23に繋がっている。

振動板 3 は、例えば熱酸化膜等により構成される。振動板 3 上のキャビティ 2 1 に相当する位置には、圧電体素子 4 が形成されている。また、振動板 3 にはインクタンク口 3 1 が設けられ、図示しないインクタンクからインクを供給可能に構成されている。圧電体素子 4 は、例えば P Z T 素子等を上部電極および下部電極（図示せず）とで挟んだ構造を備える。

なお本実施形態のインクジェット式記録ヘッドは、インクを溜めるリザーバが圧力室基板 2 に設けられているが、ノズルプレートを積層構造にし、その内部にリザーバを設ける構成でもよい。

上記インクジェット式記録ヘッドの構成によるインク吐出原理を第 1 2 図を参照して説明する。第 1 2 図は、第 1 1 図の A - A の線における断面図である。インク 6 は、図示しないインクタンクから、振動板 3 に設けられたインクタンク口 3 1 を介してリザーバ 2 3 内に供給される。インク 6 は、このリザーバ 2 3 から供給口 2 4 を通して、各キャビティ 2 1 に流入する。圧電体素子 4 は、その上部電極と下部電極との間に電圧を加えると、その体積が変化する。この体積変化が振動板 3 を変形させ、キャビティ 2 1 の体積を変化させる。

電圧を加えない状態では振動板 3 の変形がない。ところが、電圧を加えると、第 1 2 図の破線で示す位置まで、振動板 3 b や圧電素子 4 b が変形する。キャビティ 2 1 内の体積が変化すると、キャビティ 2 1 に満たされたインク 6 の圧力が高まる。ノズル 1 1 にはインク 6 が供給され、インク滴 6 1 が噴出される。このとき、本発明の液体噴出構造が作用してインクの液滴 6 1 は一定の径になり、直進性を持って噴出される。

なお、ノズルプレートは圧力室基板と一体的に成形されるものでもよい。すなわち第 1 2 図において、シリコン原盤をエッチングして、ノズルプレート 1 と圧力室基板 2 とに相当する形状が一体的に成形される場合である。ノズルは、エッチングの後で設けられる。

第 1 図に、本実施形態のノズルプレート 1 を、ノズル 1 1 を含む断面で切断した断面図を示す。図面上で、圧電体素子 4 が駆動されることによって、インクが下から上

方に押し出され吐出される。つまりノズル11の上側が流路の下流に相当し、ノズル11の下側が流路の上流に相当している。ノズルプレート1は、基台110の表面にチオール分子を自己集合化させた分子膜から形成される領域120、130、140および150を備え、インクに対する親和性を制御することが可能になっている。

基台110は、ノズルプレートとしての適度な硬度および弾性を備え、親和性を制御する各領域120、130、140、150の分子膜の下地となる金属膜を形成し易い材料で構成する。例えば、金属、セラミックス、樹脂等を基台材料として用いることができる。金属としては、ステンレス合金、ニッケル等が挙げられる。セラミックとしては、シリコン、ジルコニア等が挙げられる。樹脂としては、ポリイミド、ポリフィニレンサルファイド、ポリサルフォン等が挙げられる。基台110の厚みは、十分な機械的強度が得られる程度の厚さ、例えばステンレス鋼であれば100 μ m～300 μ m以上程度とする。

ノズル11は、基台110を貫いて、流路が円筒形を成すように形成されている。ただし流路の断面形状が正円でなくてもよく、流路の方向が直線的に形成されていなくてもよい。また基台のような均一材料の貫通穴として形成する他に、複数の材料で挟まれることにより形成される流路をノズルとしてもよい。ノズル11の全長は、液体に十分な直進性を与えることができる長さであって、かつ、流路抵抗が高すぎて圧電体素子4に負担をかけない程度の長さに調整される。例えば、ノズル11は全長1 μ m以上1000 μ m程度以下とする。ノズル11の穴径は、液体の粘性、圧電体素子4の出力等によって、所望の径の液滴が噴出されるように調整される。例えば、30 μ m程度にする。

ノズル11には、本発明に係る液体噴出構造として、液体であるインク6に対し相対的に親和性の高い領域と相対的に親和性の低い膜領域とが、基台110の両面を貫通して流路を形成しているノズルの内壁（以下「流路面」という）14に、インクの流れの方向に沿って順に配置されている。ノズル11の下流には、相対的に低い親和性を示す低親和性領域130が形成され、上流には相対的に高い親和性を示す高親和性領域140が形成されている。この高親和性領域140と低親和性領域130とは、

流路の上流側から下流側にかけて、インクに対する親和性の程度が急激に低下するような不連続点を形成するように配置されている。さらに基台110の液体が噴出される側の面（以下「外面」という）12にはインクに対し相対的に低い親和性を示す低親和性領域120が形成されている。基台110のキャビティ側の面（以下「内面」という）13には、インクに対し相対的に高い親和性を示す高親和性領域150が形成されている。低親和性領域120、130は、インクに対する親和性の程度が少ないために、インクがその領域から乖離しやすい領域である。高親和性領域140、150は、インクに対する親和性の程度が高いため、インクが密着し易い領域である。なお基台110の内面13は、ノズル11へ抵抗なくインクを導くために、テーパ形状に形成されていてもよい。

低親和性領域130を形成する領域のノズル11の流路方向における長さx1は、インクを十分流路面14から乖離させられる程度の長さで、長すぎて液滴の直進性を阻害することのない程度の長さに設定する。例えば、

$$1\ \mu\text{m} \leq x1 \leq 100\ \mu\text{m},$$

好ましくは、

$$10\ \mu\text{m} \leq x1 \leq 50\ \mu\text{m}$$

程度とする。

また、高親和性領域140を形成する領域のノズル11の流路方向における長さy1は、液滴の直進性を確保できる程度の長さであって、長すぎて流路抵抗が増し圧電体素子4に負担をかけない程度の長さに調整する。例えば、

$$100\ \mu\text{m} \leq y1 \leq 200\ \mu\text{m}$$

程度とする。

これらの親和性を制御する領域は、基台に対する表面処理で形成されている。特に、これら領域を自己集合化分子膜で形成することは好ましい。自己集合化分子膜は、膜厚dが一定（2nm程度）で摩耗に強いという好ましい特性を有するからである。自己集合化分子膜は、基台表面に設けられた金属層に、一定条件下で硫黄化合物を凝集させ、チオラートとして定着させることによって形成される。インクに対する親和性

の程度は、金属層表面に凝集させる硫黄化合物の種類により決定される。

硫黄化合物を凝集させる下地となる金属層としては、化学的・物理的な安定性から金(Au)が使用されている。ただし、その他硫黄化合物を化学的に吸着可能な銀(Ag)、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム-砒素(Ga-As)等の金属であってもよい。基台に対する金属層の形成は、湿式メッキ、真空蒸着法、真空スパッタ法等の公知の技術が使用できる。金属の薄膜を一定の厚さで均一に形成できる成膜法であれば、その種類に特に限定されるものではない。金属層の役割は、硫黄化合物層を固定することであるため、金属層自体は極めて薄くてもよい。そのため、一般に500～2000オングストローム程度の厚みでよい。

なお、金属と基台110との密着性を向上させるために、基台と金属との間に、中間層を設けておくことは好ましい。中間層は、基台110と金属層との間の結合力を強める素材、例えば、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)のいずれか、あるいはそれらの合金(Ni-Cr等)であることが好ましい。中間層を設ければ、基台110と金属層との結合力が増し、機械的な摩擦に対し、硫黄化合物層が剥離し難くなる。

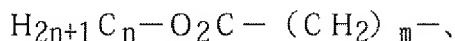
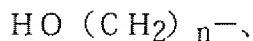
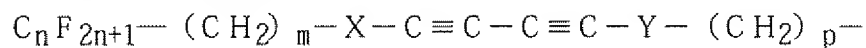
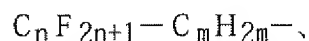
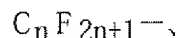
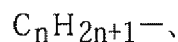
自己集合分子膜は、所定の硫黄化合物を溶解して溶液にし、この中に金属層を形成したノズルプレート11を浸漬(immersion)することにより形成されるものである。ここで、硫黄化合物とは、硫黄(S)を含む有機物のなかで、チオール官能基を1以上含む化合物またはジスルフィド結合(disulfide; S-S結合)を含む化合物の総称をいう。これら硫黄化合物は、溶液中または揮発条件の下で、金等の金属表面状に自発的に化学吸着し、2次元の結晶構造に近い単分子膜を形成する。この自発的な化学吸着によって作られる分子膜を自己集合化膜、自己組織化膜またはセルフアセンブリ(self assembly)膜とよび、現在基礎研究およびその応用研究が進められている。本実施形態では、特に金(Au)を想定するが、前記他の金属表面にも同様に自己集合化膜が形成できる。

この硫黄化合物としては、チオール化合物が好ましい。ここで、チオール化合物とは、メルカプト基(-SH; mercapt group)を持つ有機化合物(R-SH: Rはア

ルキル基 (alkyl group) 等の炭化水素基) の総称をいう。一般には、親水性のある極性基、例えば、OH基やCO₂H基を備えた硫黄化合物を用いてチオラートを形成した領域は、水性インクに対して相対的に高い親和性を示すことが多い。これ以外の極性の無い基を備える硫黄化合物を用いてチオラートを形成した領域は、水性インクに対して相対的に低い親和性を示すことが多い。ただし、親和性の程度が高いか低いかは、同時に流路に形成されているチオラートが、その流路を流れる液体 (インク) に対してどちらがより高い親和性を示すかで決まる相対的なものである。したがって同時に使用する他のチオール化合物との組み合わせによって同一のチオール化合物によるチオラートが、液体に対して相対的に高い親和性を示す高親和性領域として形成されたり、液体に対して相対的に低い親和性を示す低親和性領域として形成されたりする。チオール化合物同士の親和性の程度には、差が大きいほど好ましい。本実施の形態において、親和性を制御する各領域に適用可能なチオール化合物としては、以下のものから選択可能である。

1) Rを炭化水素基とした場合に、R-SHという化学構造式で表されるチオール化合物により構成されているもの。

この化合物が金属層に凝集すると、-SHのうち水素元素が取れて、硫黄元素が直接金属と結合する。具体的には、n、m、pおよびqを任意の自然数、X、Yを所定の元素とした場合に、前記Rが、



$X(CH_2)_n-$ (但しXはBr, Cl, I等のハロゲン元素)、

$H_2C=CH(CH_2)_n-$ 、

$H_3C(CH_2)_n-$ 、および

$C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-(NHCO-CH_2)_p-(CH_2)_q-$

のうちいずれか一の組成式で表されるものである。

2) R^1 と R^2 をそれぞれ異なる炭化水素基とした場合に、 R^1-SH および R^2-SH という互い異なる化学構造式で表されるチオール分子の混合物より構成されているもの。

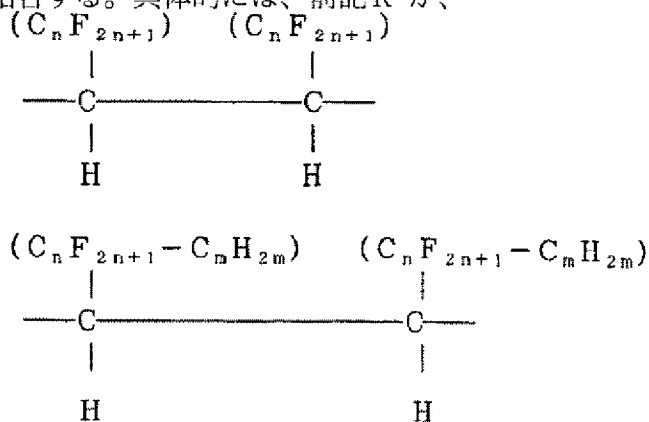
この化合物が金属層に凝集すると、 $-SH$ のうち水素元素が取れて、硫黄元素が直接金属と結合する。二種類のチオラートが混在することになる。具体的には、前記 R^1 および R^2 が、

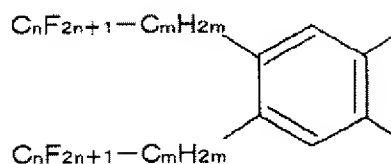
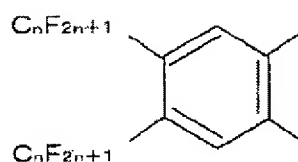
$C_nF_{2n+1}-$ または $C_nF_{2n+1}-C_mH_{2m}-$

のうちいずれか一の化学構造式で表されるものである。

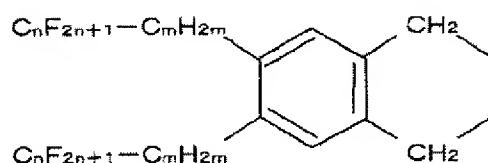
3) R^3 を所定の炭化水素基とした場合に、 $HS-R^3-SH$ という化学構造式で表されるチオール化合物により構成されているもの。

この化合物が金属層に凝集すると、 $-SH$ のうち水素元素が取れて、硫黄元素が直接金属と結合する。具体的には、前記 R^3 が、





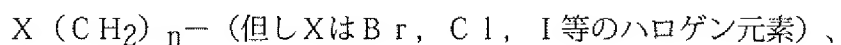
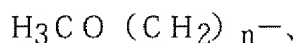
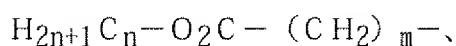
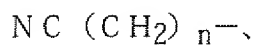
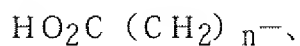
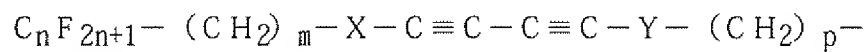
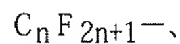
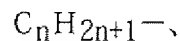
、および

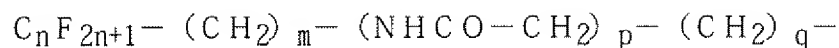
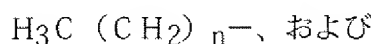
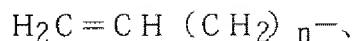


のうちいずれか一の化学構造式で表されるものである。

4) R^4 を所定の炭化水素基とした場合に、 $R^4-S-S-R^4$ という化学構造式で表されるチオール化合物が部分的にまたは全体的に形成されているもの。

この化合物が金属層に凝集すると、硫黄元素同士の共有結合の一部または全部が取れて、一部の硫黄元素が直接金属と結合する。具体的には、 n 、 m 、 p および q を任意の自然数、 X 、 Y を所定の元素とした場合に、前記 R^4 が、





のうちのいずれか一の化学構造式で表されるものである。

なお、親和性を制御する領域として流路の全領域に単一の自己集合化分子膜を形成する代わりに、自己集合化分子膜を設ける領域と設けない領域とをパターン化して形成しておいてもよい。このように構成すれば分子膜を設けた領域と分子膜を設けない領域との面積比によってその領域の親和性を調整することができる。

第5図に基づいて、硫黄化合物がチオール化合物である場合の自己集合化の原理を説明する。チオール化合物は、第5図Aに示すように、尾の部分がメルカプト基で構成される。これを、1～10mMのエタノール溶液に溶解する。この溶液に、第5図5Bのように金の膜を浸漬し、室温で1時間程度放置すると、チオール化合物が金の表面に自発的に集合してくる(第5図C)。そして、金の原子と硫黄原子とが共有結合的に結合し、金の表面に2次元的にチオール分子の分子膜が形成される(第5図D)。この膜の厚さは、硫黄化合物の分子量にもよるが、10～50オングストローム程度である。膜は単分子の二次元配列で形成される場合や、二次元的に配列した単分子の基に更に他の化合物が反応して複数の分子が二次元的に配置されて形成される場合がある。

(作用)

第2図は、従来のノズルプレートを用いた場合のインクジェット式記録ヘッドからの液滴吐出における不具合を説明するものである。圧電体素子が体積変化を生じていない定常状態のときは、ノズル11のエッジ部に、インク6の表面張力によるメニスカス62を生じている(第2図A)。圧電体素子が駆動されキャビティに体積変化を生じるとインクがノズル11から押し出される。ノズルから飛び出したインク6は、その表面張力のバランスにより生ずる特異点PSでくびれが生ずる(第2図B)。特異点PSにおけるくびれは、表面張力の作用で大きく成長する。インク6の柱は、最後には先端部で分離され、液滴61として噴出される(第2図C)。

従来のノズルプレートから液体を噴出させた場合、表面張力のバランスにより特異点が発生していたため、特異点が生ずる位置は一定していなかった。噴出される液滴61の大きさは、特異点P Sの発生位置に依存するため、その径が一定しなかった。さらに、ノズルプレートの外面に撥水処理がされていない場合には、ノズル11から飛び出したインクの柱が表面張力により曲げられ、液滴61の噴出方向が曲がってしまっていた。

第3図は、本発明のノズルプレートを用いた場合のインクジェット式記録ヘッドからの液滴吐出の様子を示したものである。圧電体素子4が体積変化を生じていない定常状態のときは、インク6が低親和性領域130に密着しない。このため、高親和性領域140と低親和性領域130との接合点である親和性の不連続点に、インク6の表面張力によるメニスカス62を生じている(第3図A)。圧電体素子4が駆動されキャビティ21に体積変化を生じるとインク6が押し出される。低親和性領域130はインク6を退けるので、低親和性領域130と高親和性領域140との境界からインク6の柱が成長する。インク6は、高親和性領域140には密着しているが、低親和性領域130からは乖離している。インクは相対的にノズル11の内側に押し出されるようになるので、高親和性領域140と低親和性領域130との境界である親和性の不連続点から一定距離にある特異点で常にくびれが生ずる(第3図B)。一旦くびれが生ずると、インク6の柱は、不可逆的にくびれが大きくなって、その先端部が分離され、ノズル11から液滴61として吐出される(第3図C)。

本発明のノズルプレートによれば、常に一定の位置に特異点が生ずるため、吐出される液滴61の径は、ほぼ一定のものとなる。また高親和性領域140と低親和性領域130との不連続点をノズルプレート外面に平行な面内に形成しておけば、インクの柱に対し不均衡に表面張力が作用することがないので、液滴61はノズル11の延在方向に沿って吐出される。

(製造方法)

次に、本実施形態におけるインクジェット式記録ヘッドの製造方法の好適な実施例を、第4図を参照しながら説明する。

ノズルプレート形成工程：1 J I S規格（S U S）等の100 μ m程度のステンレス板を基台110として用いる。これに公知技術を用いて直径20～40 μ mのノズル11を開ける。ノズル11の径が小さい方をノズルプレート1の外面12とする。ノズルプレートの外面は、表面改質膜を設けるために平滑化される。例えば、外面の表面粗さを、中心線平均粗さで100オングストローム程度にする。

金属層形成工程：基台110の内面13、外面12および流路面14に金属層を設ける。例えば、500～2000オングストロームの厚さの金属層を真空スパッタ法、またはイオンプレーティング法で形成する。なお、金属層の下に中間層を形成する場合には、例えば、中間層としてCrを100～300オングストロームの厚さで真空スパッタ法、またはイオンプレーティング法により形成する。

内面の表面改質膜形成工程(第4図A)：ノズルプレート1の内面13に表面改質膜である親和性膜150を形成する。まずノズル11に密着するサイズのマスク棒7をノズル11に差し込み、高親和性領域150の形成領域だけを露出させる。図示しないが、ノズルプレートの外面12全面にマスクを施してもよい。次いで高親和性領域150にチオラートを形成するためのチオール化合物を上記組成から選択し、そのチオール化合物をエタノールまたはイソプロピルアルコールのような有機溶剤に溶かした溶液を用意する。そしてその溶液中に金属層を形成したノズルプレートの片面を浸漬する。浸漬条件は、溶液のチオール化合物濃度が0.01mMで、溶液温度が常温から50℃程度、浸漬時間が5分から30分程度とする。浸漬処理の間、チオール化合物層の形成を均一に行うべく、溶液の攪拌あるいは循環を行う。

金属表面の清浄さえ保てれば、チオール分子が自ら自己集合化し分子膜を形成するため、厳格な条件管理が不要な工程である。浸漬が終了するころには、金の表面にだけ強固な付着性を有するチオール分子の分子膜が形成される。

次いでノズルプレートの表面について溶解液を洗浄して除去する。金属層以外の部分に付着したチオール分子は、とくに共有結合もしていないので、エチルアルコールによるリンス等、簡単な洗浄により除去される。

流路面の高親和性領域形成工程(第4図B)：本工程では、流路面14に高親和

性領域 140 を形成する。前記マスク棒 7 を、この高親和性領域 140 を形成すべき領域が露出するまで引き抜く。次いで当該高親和性領域 140 にチオラートを形成するためのチオール化合物（例えば $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 、または、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 等）を選択し、このチオール化合物をエタノールまたはイソプロピルアルコールのような有機溶剤に溶かした溶液を用意する。浸漬と洗浄については、上記工程と同様に行う。

本工程では、金が露出している領域に高親和性領域 140 が形成される。既に自己集合化単分子膜が形成された領域 150 は、さらにチオール化合物を含む溶液に浸漬されても、膜の組成が入れ替わったり膜が成長したりすることがないため、当該領域に対するマスク等の措置は不要である。

流路面の低親和性領域形成工程(第 4 図 C)：本工程では、流路面 14 に低非親和性領域 130 を形成する。前記マスク棒 7 を、この低親和性領域 130 を形成すべき領域が露出するまで引き抜く。ノズルプレートの外面 12 にマスクを施してある場合には、マスク棒を除去してしまってもよい。次いで当該低親和性領域 130 にチオラートを形成するためのチオール化合物（例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 等）を選択し、このチオール化合物をエタノールまたはイソプロピルアルコールのような有機溶剤に溶かした溶液を用意する。浸漬と洗浄については、上記工程と同様に行う。

本工程では、金が露出している領域に低親和性領域 130 が形成される。既に自己集合化単分子膜が形成された領域 150 や 140 は、さらにチオール化合物を含む溶液に浸漬されても、膜の組成が入れ替わったり膜が成長したりすることがないので、これら領域に対するマスク等の措置は不要である。

外面の低親和性領域形成工程(第 4 図 D)：本工程では、ノズルプレートの外面 12 に低親和性領域 120 を形成する。総てのマスクを取り去り、ノズルプレートの外面 12 を露出させる。次いで当該低親和性領域 120 にチオラートを形成するためのチオール化合物を選択し、このチオール化合物をエタノールまたはイソプロピルアルコールのような有機溶剤に溶かした溶液を用意する。浸漬と洗浄については、上記

工程と同様に行う。

本工程では、ノズルプレートの外面12に低親和性領域120が形成される。既に自己集合化単分子膜が形成された領域150、140や130は、さらにチオール化合物を含む溶液に浸漬されても、膜の組成が入れ替わったり膜が成長したりすることが無いので、これら領域に対するマスク等の措置は不要である。

本実施形態1によれば、ノズルプレートの外面側に、インクに対し相対的に低い親和性を示す領域を形成し、ノズルプレートの内面側に、インクに対し相対的に高い親和性を示す領域を形成したので、両領域の不連続点からインクの液滴のくびれが生じ、そこから所定の距離で分離され一定の径の液滴になる。

したがって、液滴を生ずるための特異点を安定して生じさせ、もって、吐出されるインク液滴の径を安定させることができる。また表面張力の偏在によってインクの吐出時に液滴の直進性が阻害されることがない。したがって、プリンタにおける印字品質を向上させることができる。またインクを工業的用途を有する液体に変更することで、このようなインクジェット式ヘッドを工業的用途に適用することができる。

(実施形態2)

本発明の実施形態2は、上記実施形態1のノズルにおいて、流路における流動抵抗を下げることをのける構成に関する。

(構成)

第6図に、本実施形態2のノズルプレート1bの断面図を示す。本ノズルプレート1bは、インクに対して異なる親和性を示す複数の領域141～14n (nは2以上の自然数)を、上記実施形態1における高親和性領域140の形成領域に設けたものである。流路面14のうち、インクに対し相対的に低い親和性を示す低親和性領域130、外面に形成する低親和性領域120、内面に形成する高親和性領域150に関しては、上記実施形態1と同様なので説明を省略する。

なお低親和性領域130を形成せず、ノズル11の外面12側のエッジまで親和性領域141～14nを伸ばしてもよい(低親和性領域130の流路方向における長さx2がゼロの場合)。

親和性領域 141～14n の各々は、互いに異なる親和性の程度を示すように設定されている。親和性領域 141～14n の親和性の程度をそれぞれ $N_1 \sim N_n$ で示すとすれば、

$$N_1 > N_2 > N_3 > \dots > N_{n-1} > N_n \quad \dots (1)$$

となるように設定される。

各親和性領域 141～14n は、上記実施形態 1 と同様に、自己集合化分子膜で形成するのが好ましい。自己集合化分子膜形成に使用する硫黄化合物の組成は、例えば、親和性領域を 4 領域設ける場合には ($n=4$)、表 1 に示すような組成になる。

親和性領域	硫黄化合物組成式
141	$\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$
142	$\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$
143	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$
144	$\text{F}(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$

当該ノズル 11 における親和性領域の製造方法は上記実施形態 1 に準じる。すなわち第 4 図において、親和性領域 141～14n を製造する場合には、マスク棒 7 を新たにチオラートを形成する領域のみが露出するように引き抜き、そのたびに異なる種類の硫黄化合物が溶解した溶液へノズルプレートを浸漬するという処理を、形成したい親和性領域の数だけ繰り返す。各親和性領域 141～14n のノズル 11 の延在方向における長さ $y_{21} \sim y_{2n}$ は、それぞれ $1 \mu\text{m}$ 程度以上あればよい。

なお各親和性領域を所望する親和性の程度に設定するためには、上記のように各領域の形成に使用する硫黄化合物の組成を変えていく代わりに、パターンを変化させて調整してもよい。つまり、硫黄化合物としては同一組成のものをを用いる代わりに、親和性領域ごとにチオラートを形成する部分を異なるパターンにしておき、分子膜の接触面積を親和性領域ごとに変化させていくのである。このように親和性領域を構成すれば、分子膜を設けた領域と分子膜を設けない領域との面積比の差に応じて、各親和

性領域における親和性の程度を変えることができる。パターンニングを用いて親和性の程度が連続的に変化するような親和性領域を形成してもよい。すなわち上記のように親和性領域 1 4 1 ~ 1 4 n をそれぞれ分離する代わりに、連続性のあるパターン（例えば螺旋状）を用い、そのパターンの占める面積比が徐々に変化するように形成する。このように構成すれば、流路方向で、親和性の程度が階段状に変化する代わりに、親和性の程度が連続的に変化ようになる。

（作用）

上記構成によれば、インクがノズル 1 1 を上流から下流に流れると、徐々に親和性の程度が高くなる。一旦インクがノズル 1 1 の流路内に入り込むと、表面張力が親和性のより高い領域との間で強く作用するため、インクは高い親和性を示す下流側の親和性領域に引き寄せられる。つまり、ノズル 1 1 に入ったインクは親和性の程度に従って比較的低い親和性を示す親和性領域 1 4 n から相対的に高い親和性を示す親和性領域 1 4 1 の方へ移動する力が作用する。このため自発的にインクが流路内を移動するようになる。このため圧電体素子からの圧力が加えられると、従来のノズルより速くインクがノズル内を移動するようになる。このことはノズル 1 1 を通るインクの流路抵抗が下がったことを意味する。したがって、圧電体素子 4 は少ない負荷で、インクを流路に導き入れることができ、より少ない電力で同量のインクの液滴を吐出させることができる。

また、液体の速度が高いほど、液滴を分離するための特異点は確実に発生する。実施形態 1 で説明したものと同様の低親和性領域 1 3 0 を流路の下流に設けておき親和性の程度が急激に変化する不連続点を設けておけば、少ない流路抵抗で素早く移動したインクが、低親和性領域 1 3 0 で流路面から垂離し特異点を生ずる。したがって、液滴を生ずるための特異点を安定して生じさせ液滴の径を安定させ、かつ、吐出されるインク液滴の直進性を確保することができる。

上記したように本実施形態 2 によれば、インクの流れる方向において親和性の程度が変化するように親和性領域を設けたので、流路内におけるインクの流動抵抗を下げるのが可能となり、少ない負荷でインクを吐出させることができる。

また実施形態 1 における親和性の程度の不連続点を形成しておけば、インク液

滴を生ずるための特異点を安定して生じさせインク液滴の径を安定させ、かつ、吐出される液滴の直進性を確保できる。したがってプリンタにおける印字品質を向上させることができる。またインクを工業的用途を有する液体に変更することで、当該インクジェット式ヘッドを工業的用途に適用することができる。

(実施形態3)

本発明の実施形態3は、上記実施形態1のノズルにおいて、流路内における親和性の程度を動的に変化させることのできる構成に関する。

(構成)

第7図に、本実施形態3のノズルプレート1cの断面図を示す。本ノズルプレート1cは、インクに対する親和性の程度が動的に変更可能な親和性領域131を、上記実施形態1の低親和性領域130の代わりに備えて構成されている。インクに対し相対的に低い親和性を示す低親和性領域120、インクに対し相対的に高い親和性を示す高親和性領域140および150は、上記実施形態1と同様なので説明を省略する。

さらに本ノズルプレート1cは、基台110で親和性領域131の裏側には、電極201および202が備えられ、両電極間に電圧を加える駆動回路203を備える。駆動回路203は、圧電体素子4に加える駆動パルスと同様の電圧変化を示す駆動信号を出力可能に構成される。ただし圧電体素子が体積変化をしてからインクがノズル11に入ってくるまでの遅延を考慮して、駆動信号を駆動パルスから遅延させる。

親和性領域131は、電界の強さに応じて、インクに対する親和性が変化する素材でできている。この素材は、例えば第8図のように、駆動信号SD（破線）によって、親和性の程度が変化するものとする。駆動信号と親和性の程度との変化のタイミング関係は、前記遅延量に応じて変動するため便宜上のものである。親和性の程度の変化特性は、第8図に限らず、種々に変更して適用することが可能である。

なお、本実施形態では電界によって親和性の程度が変化する組成を用いていたが、親和性領域131に印加する、磁界や熱等の物理量を変化させて、親和性の領域を制御してもよい。

(作用)

上記構成によれば、親和性領域の親和性の程度を動的に変化させることが可能であり、親和性の程度の動的変化に応じた効果を奏する。例えば、第8図に示すような特性で親和性領域131の親和性の程度を変化させた場合、時刻 t_0 付近でインクが高親和性領域140と親和性領域131との境界に達し、時刻 t_1 で特異点が出現する。特異点が出現すると、インクの柱のくびれが大きくなる。時間の進行と共に親和性領域131が親和性を増すと、インクが親和性領域131とも密着するようになり、これがくびれの成長を加速する。時刻 t_2 において、特異点でインクが分離され、液滴となる。その後、時刻 t_3 で親和性領域131が再び親和性を示さないようになると、親和性領域131に密着していたインクが、高親和性領域140と親和性領域131との境界まで戻される。親和性領域におけるインクに対する親和性の程度を動的に変化させることによって、インクの液滴をより早く分離したり、特定の特異点で安定的にくびれを生じさせることができる。

本実施形態3によれば、インクに対する親和性の程度を動的に変更可能な親和性制御手段を備えたので、液滴を生ずるための特異点を安定して生じさせたり、早く液滴を分離させたりできる。よって吐出されるインク液滴量をさらに一定に安定させることができる。

(その他の変形例)

本発明は上記実施形態によらず種々に変形して適用することが可能である。例えば、上記実施形態における液体としてはインク（水性）を用いたが、工業的用途にインクジェット式記録ヘッドを用いる場合には、インクの代わりに、水性であると油性であるかを問わず他の溶剤や溶媒、溶液を適用することが可能である。これら液体には、何らかの混合物がコロイド状に混入していてもよい。液体として有機溶剤を用いた場合には、アルキル基を備えた硫黄化合物の自己集合化分子膜が高親和性領域として作用し、OH基やCO₂H基を備えた硫黄化合物の自己集合化分子膜が低親和性領域として作用する。このように、液体に応じてチオラートを形成するための硫黄化合物を変更して親和性領域を構成すればよい。

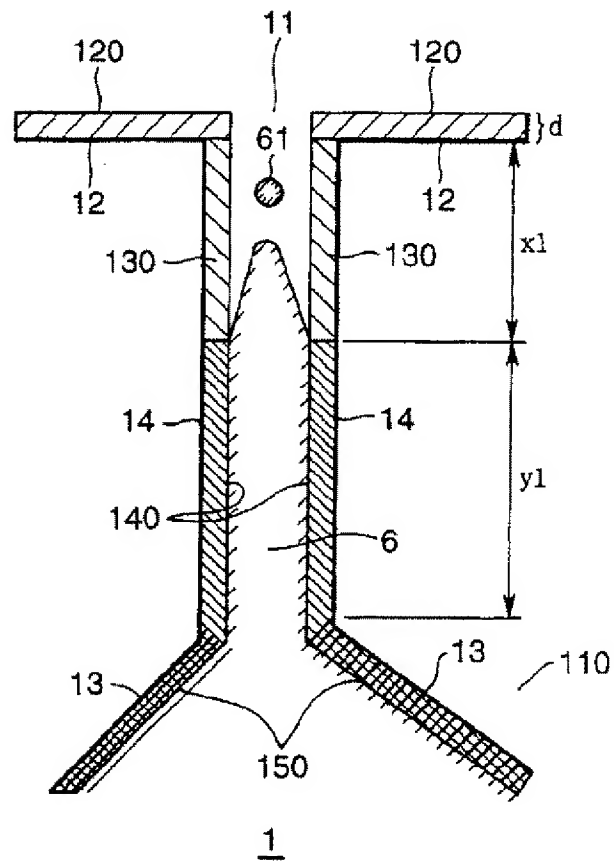
産業上の利用可能性

本発明の液体噴出構造によれば、親和性の程度が急激に変化する不連続点を備えたので、ノズルの内側の特定箇所で液滴を分離可能である。このため、液滴を生ずるための特異点を安定して生じさせ液滴の径を安定させ、かつ、噴出される液滴の直進性を確保することができる。したがってプリンタに応用した場合にはその印字品質を向上させ、工業的用途に適用した場合には高品質のパターニングなどが可能となる。

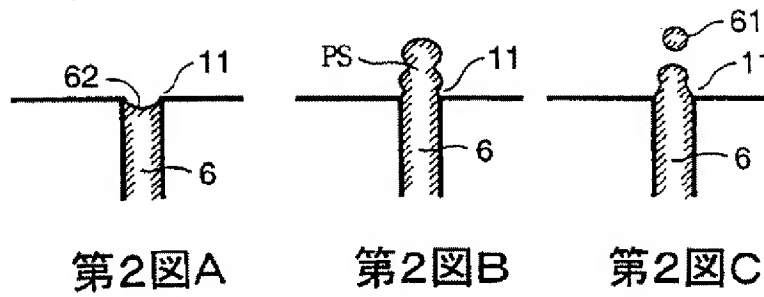
本発明の液体噴出構造によれば、ノズルの内側における液体の流動抵抗を下げる事が可能な構成を備えたので、少ない負荷で液体を噴出させることができる。

本発明の液体噴出構造によれば、ノズルの内側における液体に対する親和性を動的に変更可能な構成を備えたので、液滴を生ずるための特異点を安定して生じさせ液滴の径を安定させ、かつ、噴出される液滴の直進性を確保することができる。

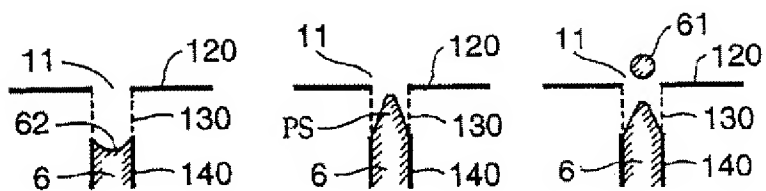
【図1】
第1図



【図2】



【図3】

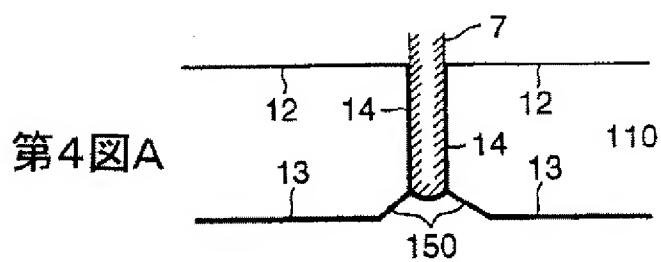


第3図A

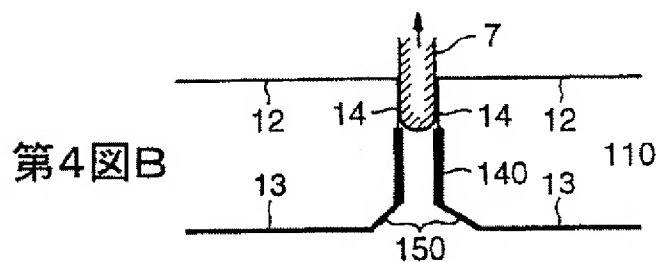
第3図B

第3図C.

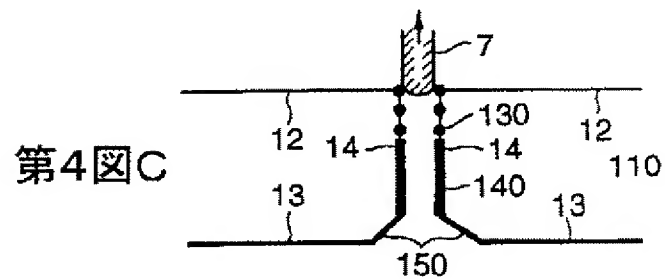
【図4】



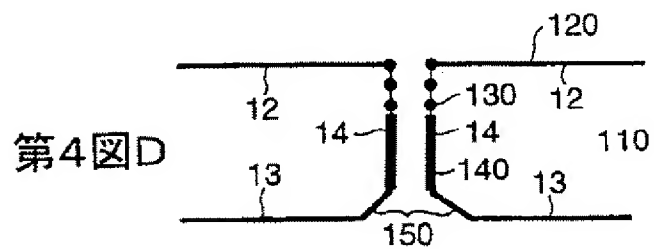
第4図A



第4図B

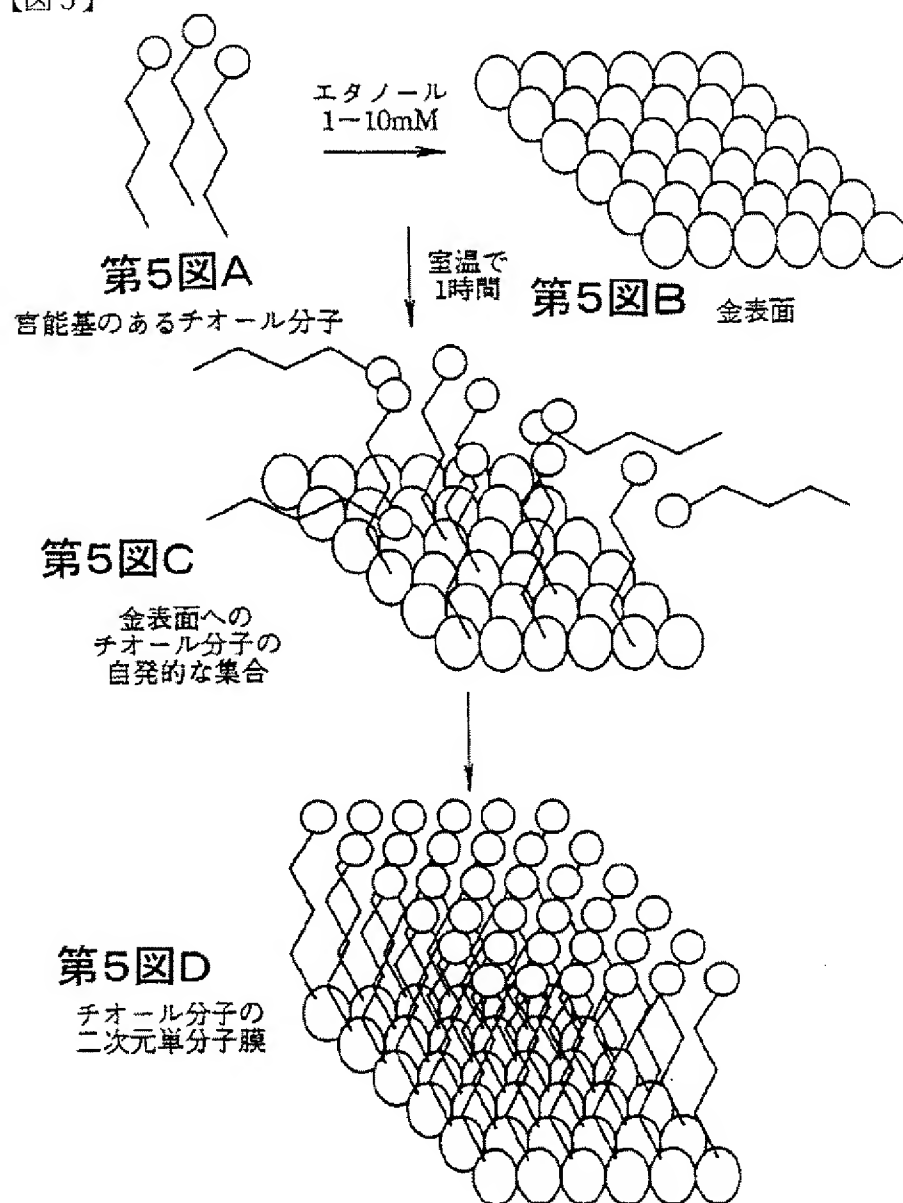


第4図C

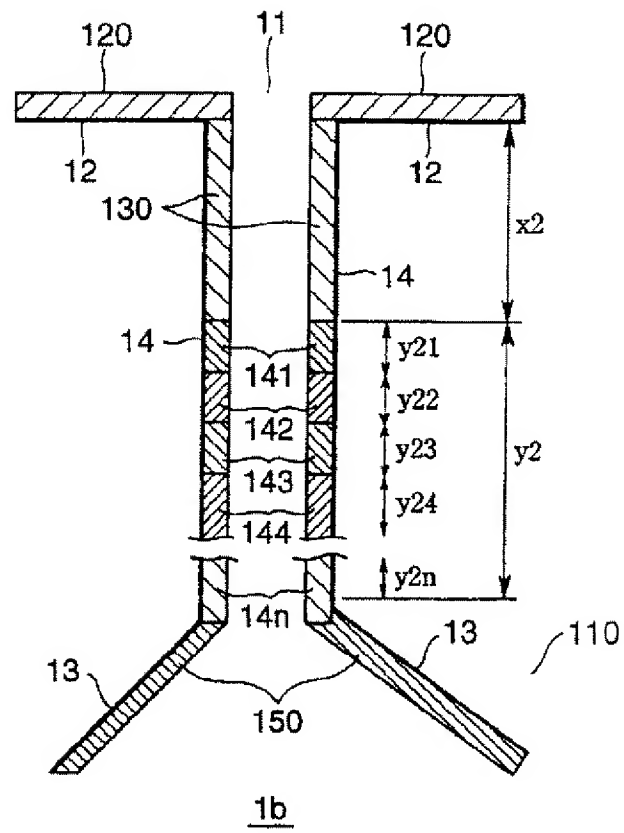


第4図D

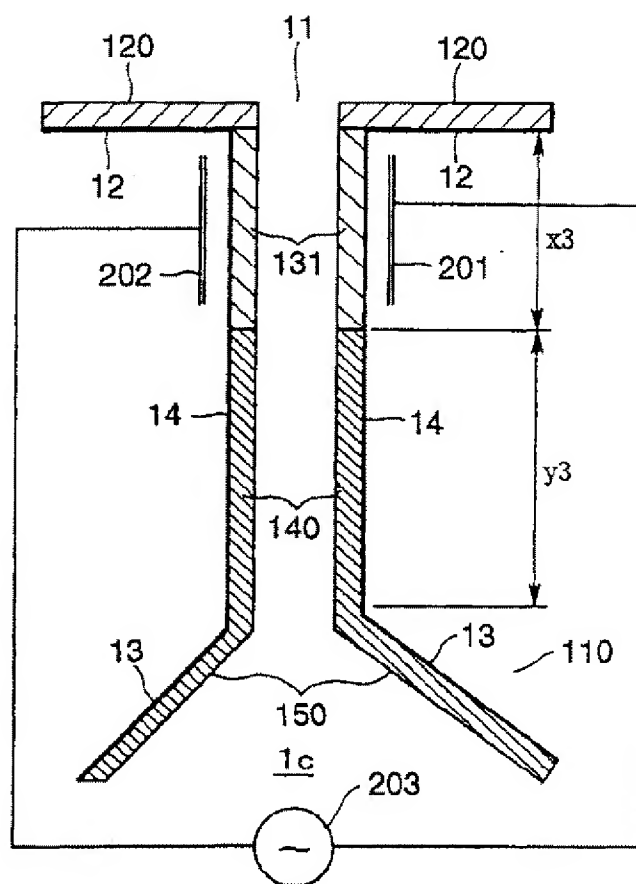
【図5】



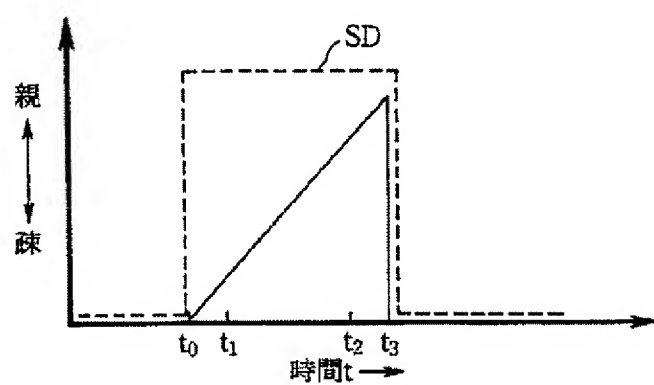
第6図



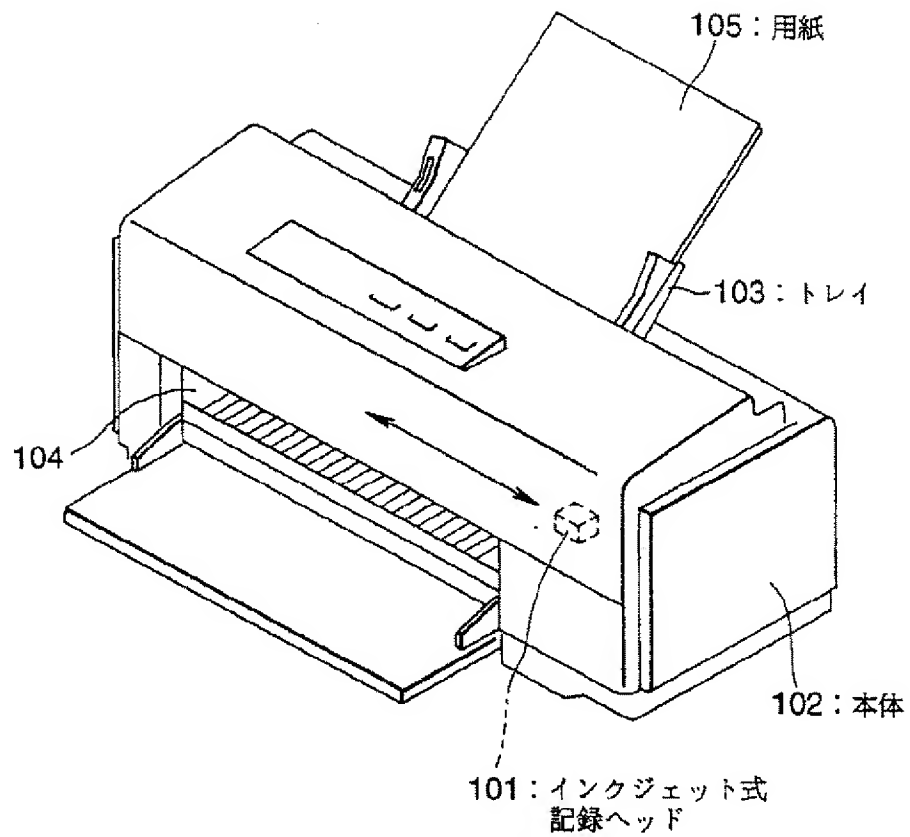
第7図



【図8】
第8図

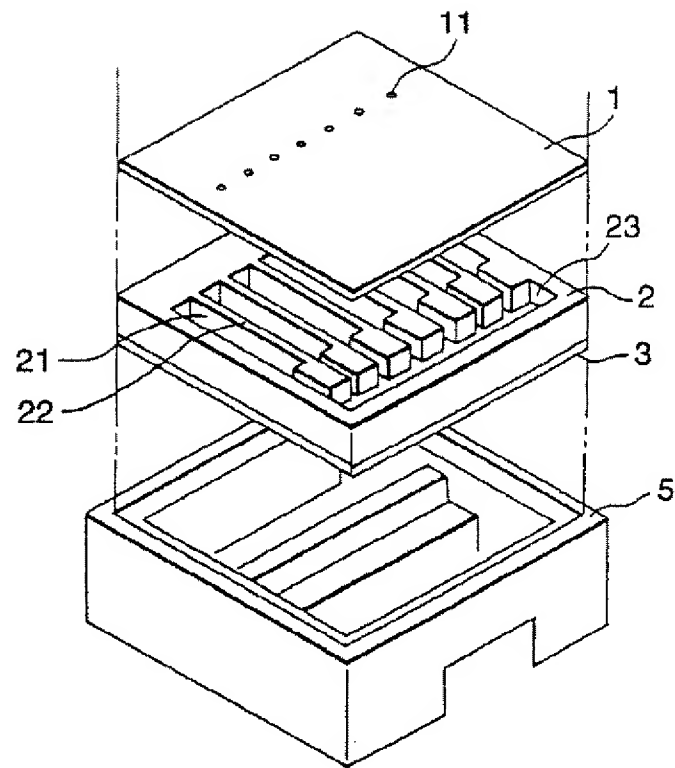


【図9】
第9図



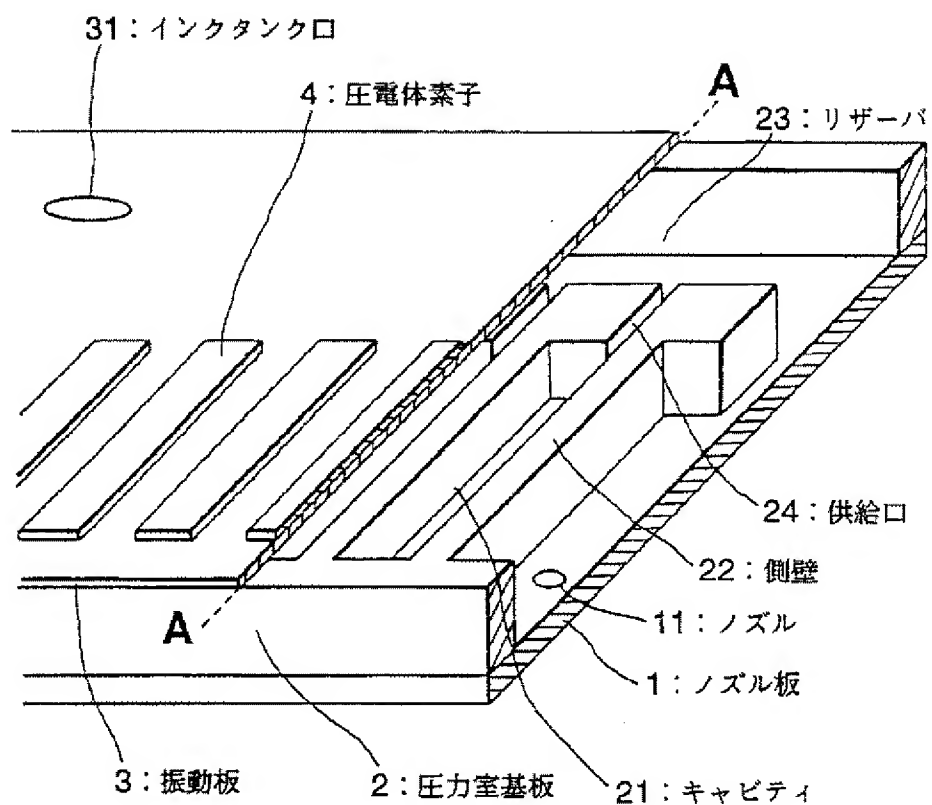
100: インクジェットプリンタ

【図10】
第10図



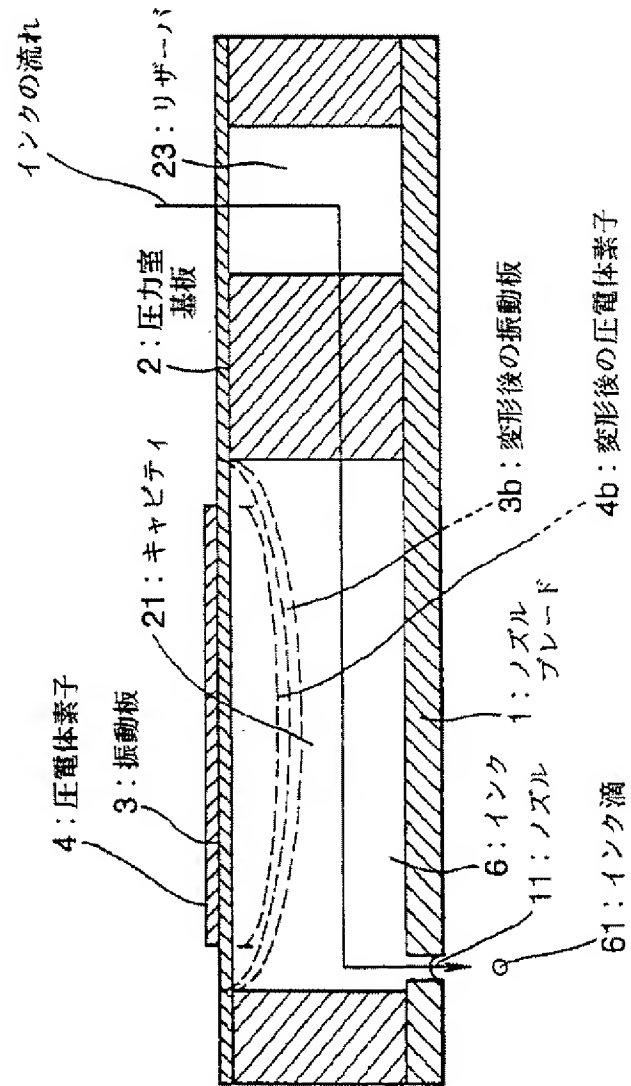
101: インクジェット式記録ヘッド

【図11】
第11図



【図12】

第12図



【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 99/00315	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁸ B 41 J 2/135			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁸ B 41 J 2/135			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1999 日本国登録実用新案公報 1994-1999 日本国実用新案登録公報 1996-1999			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 7-246707, A (シズン時計株式会社) 26. 9月. 1995 (26. 09. 95) ファミリーなし	1, 11-12	
X	JP, 6-328688, A (モトエツカン株式会社) 29. 11月. 1994 (29. 11. 94) ファミリーなし	1, 11-12	
X	JP, 60-178065, A (株式会社リコー) 12. 9月. 1985 (12. 09. 85) ファミリーなし	1, 11-12	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
05. 03. 99		16.03.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 芝 哲 央 電話番号 03-3581-1101 内線 3222	

(注) この公表は、国際事務局（W I P O）により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項（実用新案法第48条の13第2項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。